ÜBER DIE BILDUNG VON HARNSTOFF AUS AMMONCARBAMINAT UND ÜBER VERWANDTE REAKTIONEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

BERNHARD BECKER
AUS ENNENDA.

LIESTAL
BUCHDRUCKEREI LÜDIN & Co.
~~1912~~
1911

ÜBER DIE
BILDUNG VON HARNSTOFF
AUS
AMMONCARBAMINAT
UND ÜBER
VERWANDTE REAKTIONEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

BERNHARD BECKER
AUS ENNENDA.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

LIESTAL
BUCHDRUCKEREI LÜDIN & Co.
1912.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, 14. November 1911.

Prof. Dr. *John Meier,*
Dekan.

Einleitung.

Seit der ersten künstlichen Darstellung des Harnstoffes von Wöhler[1]) durch Umlagerung von Ammoniumisocyanat hat es an Versuchen, diesen physiologisch so wichtigen Körper auch auf andere künstliche Weise zu erhalten, nie gefehlt; es mußte vor allem interessieren, eine Darstellung zu finden, die geeignet schien, die Harnstoffbildung im Organismus nachzuahmen und zu erklären. Die wahrscheinlichsten Ausgangskörper für eine solche Synthese waren nach Drechsel[2]) Kohlendioxyd und Ammoniak, als die Endprodukte des Abbaues der Aminosäuren.

Die 1869 von Basaroff[3]) gefundene Synthese des Harnstoffs aus diesen beiden Körpern durch Erhitzen von Ammoncarbaminat im Rohr auf 130—140° erlaubte zwar wegen der dazu erforderlichen, im Organismus unmöglichen Temperaturbedingungen, auf die physiologische Harnstoffbildung keinen Schluß zu ziehen; dagegen glaubte Drechsel[4]), seine bei der Elektrolyse einer wässrigen Ammoncarbaminatlösung, mittelst commutierten Gleichstroms beobachtete Harnstoffbildung, die er sich durch abwechselnde Oxydations- und Reduktionswirkung des Stromes erklärte, der Bildung im Organismus als wesensgleich an diese Seite stellen zu dürfen.

Fichter und Stutz[5]) haben jedoch gezeigt, daß es sich bei der Drechselschen Synthese nicht um

[1]) Berz. Jahresb. 12, 266, 1828.
[2]) J. pr. Ch. [2], 22, 481.
[3]) J. pr. Ch. [2], 1, 283.
[4]) J. pr. Ch. [2], 22, 481.
[5]) Zt. f. Elektrochem. 16, 610.

eine Wechselstrom- sondern um eine Gleichstromreaktion handelt und daß die Harnstoffbildung auf der Einwirkung des an der Anode entstehenden, nascierenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung beruht.

Rein chemisches Interesse beanspruchen die von Natanson[1]) gefundenen Harnstoffsynthesen aus Chlorkohlenoxyd und Ammoniak sowie aus Kohlensäurediaethylester und Ammoniak; ferner die in neuer Zeit von A. C. Cumming[2]) entdeckte, an die Wöhlersche Synthese sich anschliessende Reaktion, nach der durch Kochen von Bleicyanat mit Wasser durch direkte Hydrolyse quantitativ Harnstoff und Bleicarbonat entsteht.

Da Basaroff über die von ihm gefundene Harnstoffbildung aus Ammoncarbaminat und käuflichem Ammoncarbonat keine Angaben in quantitativer Hinsicht machte, nahm Bourgeois[3]) 1897 dieseVersuche wieder auf. Seine Darlegungen sowohl über die Durchführung der Versuche als über die Ergebnisse derselben sind jedoch nicht geeignet, die Reaktion ihrem Wesen nach irgendwie aufzuklären. Die weit geringeren Ausbeuten an Harnstoff bei 30—36stündigem Erhitzen aus Carbaminat (2,6—3,7%), gegenüber denjenigen aus käuflichem Carbonat (3,2—9,5%), unter anscheinend gleichen Bedingungen waren ebenso unverständlich wie seine Idee, durch successive Entfernung des abgespaltenen Kohlendioxyds aus dem Rohr die Harnstoffbildung zu begünstigen.

Ich habe es darum unternommen, die Bildung von Harnstoff durch Erhitzen von Ammoniumcarbaminat gründlich nach allen Richtungen zu untersuchen, um diese wichtige Reaktion vollkommen aufzuklären.

---

[1]) A. 94, 289.
[2]) Chem. Zentralbl. 1904, I, 160.
[3]) Bullt. soc. Chim., III, 17, 474.

I. Teil.

Ueber die Bildung von Harnstoff beim Erhitzen von Ammoniumcarbaminat.

A. Theoretisches.

Da die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumcarbaminat und Ammoniumsesquikarbonat unter Austritt einer aequivalenten Menge Wasser sich vollzieht, andererseits aber die Zersetzung des Harnstoffs beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak eine längst bekannte Tatsache ist, so stand von Anfang an zu erwarten, daß die Harnstoffbildung nach Basaroff nur bis zu einem bestimmten Maximum zu bringen sei, bis zu dem Punkte, wo die Bildung und Zersetzung genau gleich schnell verlaufen.

Die umgesetzten Mengen Harnstoff, Wasser und Carbaminat konnten bei diesem Endzustand entweder in einfachen, ganzzahligen molekularen Verhältnissen zu einander stehen; der Vorgang mußte sich so durch eine gewöhnliche chemische Gleichung zum Ausdruck bringen lassen, nach dem Schema:

1. $2NH_2\text{-}COONH_4 = NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + (NH_4)_2CO_3$

oder es war ein solches einfaches Verhältnis unter keiner Bedingung zu erreichen; die Reaktion konnte dann ausgedrückt werden durch die Gleichgewichtsgleichung:

2. $NH_2COONH_4 \rightleftarrows (H_2N)_2CO + H_2O$ oder

$$\frac{\text{Konz. } NH_2CONH_2 \times \text{Konz. } H_2O}{\text{Konz. } NH_2COONH_4} = \text{Konst.}$$

deren Konstante von den jeweiligen Versuchsbedingungen, speziell von der Temperatur abhängig war.

Diese Formel gibt für den zweiten Fall in quantitativer Hinsicht zweifellos ein eindeutiges Bild des Vorgangs; über den eigentlichen Verlauf der Reaktion sagt sie nur dann bestimmtes aus, wenn man eine direkte Umwandlung von festem oder flüssigem Carbaminat in Harnstoff unter Wasserabspaltung annimmt; faßt man sie aber allgemeiner auf, nur als Endzustand der Reaktion, so schließt sie noch eine Reihe von Möglichkeiten der Harnstoffbildung unter Annahme verschiedener Zwischenprodukte in sich.

Bei der weitgehenden Dissociation des Carbaminats[1]) schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ist z. B. auch die Annahme berechtigt, daß der Harnstoff erst sekundär aus den Dissociationsprodukten des Carbaminats, also aus Kohlendioxyd und Ammoniak durch direkten Zusammentritt unter Abspaltung von Wasser sich bildet:

3. $NH_2COONH_4 \longrightarrow CO_2 + 2\,NH_3$
$2\,NH_3 + CO_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O$

ferner erschien es möglich, daß bei der Harnstoffbildung aus Ammoniumcarbaminat intermediär Isocyanat gebildet wird nach dem Schema:

4. $NH_2\text{-}COONH_4 \rightleftarrows NH_4\text{-}N{=}C{=}O + H_2O$
$NH_4\text{-}N{=}C{=}O \longrightarrow CO(NH_2)_2$

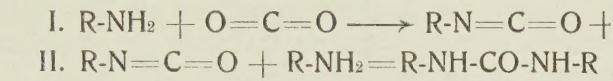
oder

5. $CO_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows NH_4\text{-}N{=}C{=}O$
$NH_4\text{-}N{=}C{=}O \longrightarrow CO(NH_2)_2$

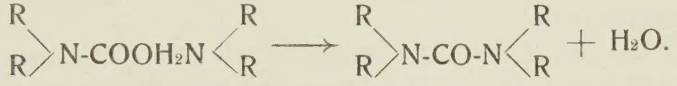
Zur Entscheidung dieser Fragen war es neben Versuchen des direkten Nachweises von Cyanat vor allem wichtig, die Darstellung von alkylierten Carbaminaten zu versuchen und ihr Verhalten beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr kennen zu lernen.

[1]) *Naumann*, B. 4, 780.
Isambert, B. 14, 2678.

Während mit monoalkylierten Ammoniaken die Bildung von sym. disubstituierten Harnstoffen unter Zwischenbildung von Isocyanat noch denkbar ist nach dem Schema:



so wäre dies mit der Bildung von Tetraalkylharnstoffen nicht mehr in Einklang zu bringen; der Harnstoff müßte hier direkt durch Wasseraustritt aus dem Carbaminat sich bilden:



Wenn mit den angeführten Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs bei der Basaroffschen Harnstoffsynthese auch nicht alle erschöpft sind, so glaube ich doch wenigstens die nächstliegenden angeführt zu haben. Auf die Diskussion der Wahrscheinlichkeit des einen oder andern Weges werde ich im Verlaufe dieser Untersuchung einigemale zurückzukommen haben.

Vorausgreifend betone ich, daß der Reaktionsverlauf nach Schema 2, als Gleichgewicht zwischen Ammoncarbaminat, Harnstoff und Wasser mit den gefundenen Resultaten am besten in Einklang zu bringen ist; die hauptsächlichsten Anhaltspunkte hiefür sind kurz folgende:

Gegen den Verlauf der Harnstoffbildung nach Schema 1 spricht der Umstand, daß die Umsetzung auch unter den günstigsten Bedingungen nicht die theoretisch erforderliche Größe von 50% umgesetzten Carbaminats erreicht; ferner läßt sich Harnstoff durch Erhitzen mit der zweifach molekularen Menge Wassers nicht vollständig zerstören; es bleibt dabei stets eine bestimmte Menge Harnstoff unzersetzt; umgekehrt bildet sich dieselbe Menge beim Erhitzen eines Gemenges von einer Molekel Carbaminat und einer Molekel Wasser.

Dadurch charakterisiert sich die Reaktion ohne weiteres als Gleichgewichtszustand.

Bezüglich der Rolle des Isocyanats lassen die gemachten Beobachtungen eine bestimmte Behauptung nicht aufstellen. Gegen die Anahme desselben als Zwischenprodukt bei der Harnstoffbildung sprechen die negativen Ergebnisse von Versuchen eines direkten Nachweises von Isocyanationen, während die Bildung der substituierten Harnstoffe aus den alkylierten Carbaminaten die Frage offen läßt, falls man nicht die äußerst geringe Bildung von Tetraaethylharnstoff aus Diaethylcarbaminat (pag. 46) ebenfalls als Beweis gegen die Annahme von Isocyanaten anführen will.

Die Frage, ob der Harnstoff nach erfolgter Dissociation in Kohlendioxyd und Ammoniak oder direkt aus Carbaminat entsteht, mit andern Worten, ob im Reaktionsraum die gasförmige oder die feste, resp. flüssige Phase der Ort der Harnstoffbildung ist, läßt sich ganz eindeutig in letzterem Sinn entscheiden. (pag. 12 u. f.)

Zur nähern Charakterisierung des Gleichgewichts

$$NH_2\text{-}COONH_4 \rightleftharpoons NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O$$

war es nun zunächst meine Aufgabe, den Einfluß der den Umsetzungscœfficienten bestimmenden Faktoren einzeln zu studieren und an Hand dieser Ergebnisse die Bedingungen zur Erlangung des Maximums der Ausbeute festzustellen.

Als wesentliche Faktoren waren anzusehen: Temperatur, Druck, Versuchsdauer und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

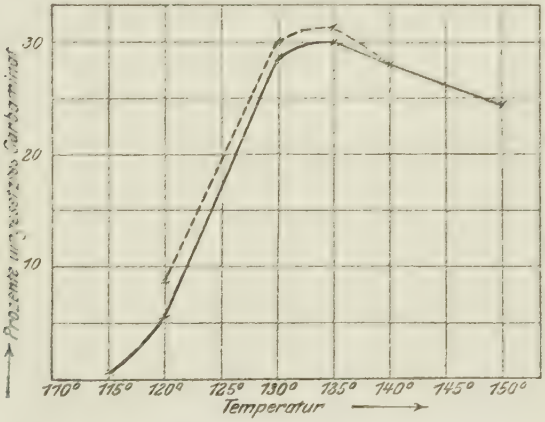
Auch auf dem umgekehrten Wege, durch Erhitzen von Harnstoff mit der aequivalenten Menge Wasser, mußte man schließlich zu einem Grenzverhältnis kommen, das bei völliger Umkehrbarkeit der Reaktion unter gleichen Bedingungen denselben Wert wie bei der Synthese ergeben sollte.

Einfluß der Temperatur auf die Harnstoffbildung.

Da Basaroff keine Angaben machte, ob er die von ihm angegebene Temperatur 130—140° als günstigste für die Harnstoffbildung ausprobiert habe, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß durch Steigern der Temperatur eine raschere und eventuell auch reichlichere Bildung von Harnstoff erzielt werden könnte. Die Umsetzung des erhaltenen Harnstoffes in Biuret unter Ammoniakabspaltung, die im offenen Gefäß bei Temperaturen über 140° vor sich geht, war hier infolge des hohen Ammoniakdruckes, unter dem der gebildete Harnstoff steht, nicht zu befürchten. Ammoncarbaminat, das mehrere Stunden auf 160° erhitzt wurde, zeigte noch keine Biuretreaktion, trotzdem beträchtliche Mengen Harnstoff sich gebildet hatten.

Die Resultate der Versuche über den Einfluß der Temperatur bei sonst gleichen Bedingungen sind in der nachfolgenden Kurve I graphisch dargestellt.

Figur 1.



Die Abscissen bedeuten die angewandten Temperaturen, während die Ordinaten die Werte des Verhältnisses $\frac{\text{umgesetztes Carbaminat}}{\text{angewandtes Carbaminat}} \times 100$ repräsentieren; setzt man für angewandtes Carbaminat 1 Mol. so bedeuten die

Ordinatenpunkte den in Harnstoff umgesetzten Teil des selben × 100.

Das Maximum der Umsetzung wird bei 135° erreicht; die Anwendung höherer Temperaturen bewirkt wohl ein schnelleres Einstellen des Gleichgewichts, aber ein Zurückgehen der Ausbeuten an Harnstoff. Auf die Ursache dieses Verhaltens komme ich weiter unten zurück (pag.13).

Als Temperaturminimum für die Harnstoffbildung wurde 115° festgestellt.

Einfluß des Druckes auf die Harnstoffbildung.

Schon einige erste, orientierende Versuche im Rohr hatten eine auffallende Steigerung der Harnstoffausbeuten bei Vergrößerung der Rohrfüllung ergeben. Ein Anhaltspunkt zur Erklärung dieser Tatsachen bot sich zunächst nur in der Annahme eines mit der Ladung des Rohres proportional wachsenden Druckes; man mußte dabei an eine bei Temperaturen von 130—140° vollständige Dissociation des Carbaminats in seine gasförmigen Komponenten Kohlendioxyd und Ammoniak denken.

Aufschluß darüber konnte nur eine direkte Bestimmung des Druckes bei diesen Temperaturen und eine direkte Beobachtung des reagierenden Materials geben; es gelang dies mit folgendem Resultat:

Bei genügender Menge Carbaminat dissociiert dasselbe nur bis zu einem für jede Temperatur bestimmten Dissociationsdruck, unabhängig von der Menge des angewandten Carbaminats (vgl. V. II und III, pag. 33); letzteres bleibt, soweit es nicht dissociiert, während des Erhitzens zuerst fest; nach etwa zwei Stunden fängt es mit fortschreitender Umsetzung an zu schmelzen, infolge der Beimengung von Harnstoff.

Die Druckbeobachtungen erstrecken sich bei V. III ununterbrochen auf eine Zeit von 21 Stunden; während

dieser ganzen Reaktionsdauer blieb der Druck völlig konstant, was ebenfalls gegen vollständigen Zerfall spricht, da sonst nach dem Schema:

$$\underset{\text{dissoc. in 3 Mol.}}{NH_2\text{-}COO\text{-}NH_4} \longrightarrow \underset{\text{nicht dissoc.}}{NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2} + \underset{\text{1 Mol.}}{H_2O}$$

oder nach:

$$\underset{\text{dissoc. in 6 Mol.}}{2\,NH_2\text{-}COONH_4} \longrightarrow \underset{\text{nicht diss.}}{NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2} + \underset{\text{dissoc. in 4 Mol.}}{CO\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix}}$$

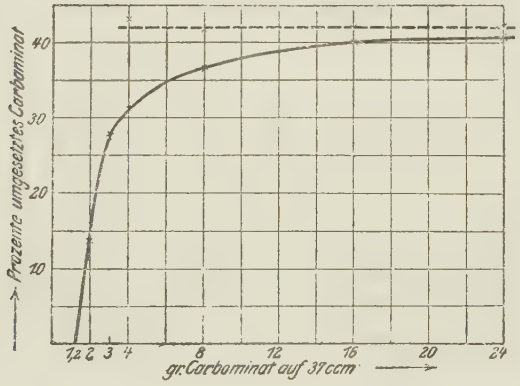
der Druck a b n e h m e n müßte.

Die größeren Ausbeuten bei stärkerer Füllung lassen sich also nicht durch einen proportional wachsenden Druck erklären; die eigentliche Ursache für dieses Verhalten muß in der Art des Reaktionsverlaufes selbst zu suchen sein; der nächste Abschnitt gibt darüber Aufschluß.

Einfluß der Füllung und der Versuchsdauer auf die Harnstoffbildung.

Die Resultate dieser Versuche sind in der nächsten Kurve II zusammengestellt; die Abscissenpunkte bedeuten

Fig. 2.



die Füllung in gr. auf 37 ccm, (dem Volumen des Reaktionsgefäßes), die Ordinaten auch hier die Prozente umgesetzten Carbaminats.

Sämtliche Versuche sind bei 135° ausgeführt.

Nach der Menge des angewandten Carbaminats richtet sich bei gleichbleibendem Reaktionsvolumen die Versuchsdauer; so genügen für eine Füllung von 4 gr. auf 37 ccm 24 Stunden Erhitzen nicht, für 16 gr. selbst 48 Stunden nicht mehr zur vollständigen Erreichung des Gleichgewichtes.

Das anfangs rasche, nach und nach aber abnehmende Wachsen des Verhältniswertes:

$$\frac{\text{umgesetztes Carbaminat}}{\text{angewandtes Carbaminat}}$$

bei successiver Vergrößerung der Füllung findet seine Erklärung darin, daß stets ein Teil des angewandten Carbaminats für die Umsetzung verloren geht, um den zur Gewährleistung der Existenz von undissociiertem Carbaminat nötigen Druck zu erzeugen.

An Hand der angestellten Druckversuche berechnet sich beispielsweise diese Menge S bei 133° für den 37 ccm großen Reaktionsraum der Bombe als

$$S = \frac{p.\ V}{67{,}236\ p_0.\ (1 + \alpha t)}$$

wobei p = 41 Atmosphären
V = 0,037 Liter
t = 133°
p_0 = 1 Atmosphäre
V_0 = 67,236 Liter d. h.

$$S = 0{,}01517 \text{ Mol} = 1{,}1841 \text{ gr}$$

der Raum den 1 Mol Carbaminat einnimmt bei vollständiger Dissociation bei 0° und 760 mm.

Bei Anwendung von mehr Carbaminat verkleinert sich diese Zahl S, da das Reaktionsvolumen um die Größe

$$\frac{S - G}{1.4}$$

verringert wird, wobei G = gr. angewandtes Carbaminat und 1,4 dessen spez. Gewicht bedeutet.

Für S ergibt sich dann:

$$S = \frac{(37 - \frac{G-S}{1.4})\ 41}{67{,}236\,(1 + \alpha\,133)} \quad \text{oder} \quad S = \frac{41{,}37 - \frac{41}{1.4}\,G}{67{,}236\,(1 + \alpha\,133) - \frac{41}{1.4}}$$

Subtrahiert man diese Größe von der jeweils angewandten Carbaminatmenge und rechnet die gefundene Ausbeute auf die Differenz aus, so ergeben sich für alle Umsetzungsbestimmungen annähernd dieselben Zahlen mit Ausnahme der zwei ersten mit geringer Füllung, wo eben kleine Versuchsfehler durch die Umrechnung unverhältnismäßig anwachsen.

Man darf also wohl annehmen, daß sich bei genügend langem Erhitzen bei jeder beliebigen Füllung ein für eine bestimmte Temperatur konstantes Gleichgewicht einstellt. Die berechneten Werte der Umsetzung sind in der gestrichelten Kurve für die einzelnen Bestimmungen dargestellt. Das Mittel beträgt 0,4226 Molekel Harnstoff auf 1 Molekel Carbaminat, resp. 42,26% umgesetztes Carbaminat.

Im fernern bestätigen diese Resultate auch die bei den obigen Ueberlegungen gemachte Voraussetzung, daß die Reaktion nur im unvergasten, anfänglich festen und nach und nach durch den entstehenden Harnstoff und das Wasser sich verflüssigenden Carbaminat verläuft und daß das, was in Gas verwandelt wurde, sich der Umsetzung entzieht.

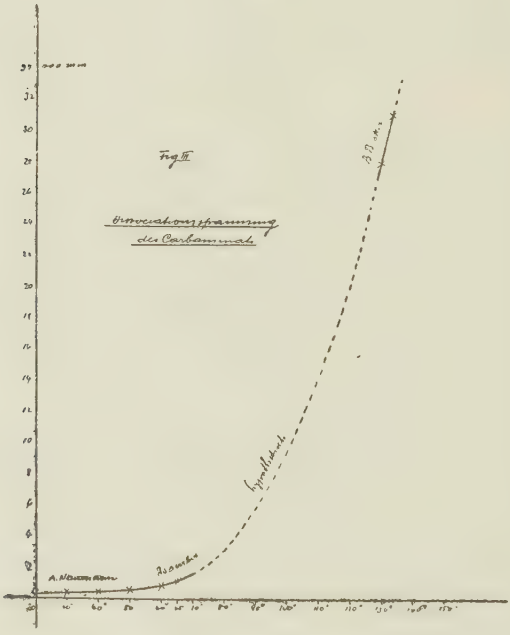
Es ist dieses Verhalten wohl auch als Ursache des Rückganges der Harnstoffausbeuten bei höheren Temperaturen als 135° anzusehen; da der Dissociationsdruck des Carbaminats mit steigender Temperatur rasch anwächst (vgl. Fig. 3), so wird die unvergaste Reaktionsphase entsprechend kleiner, bis schließlich bei Erreichen der kritischen Temperatur[1]) des ganzen Systems die Harn-

[1]) Vgl. van 'tHoff, B. 18, 2089.

stoffbildung überhaupt aufhören müßte, weil eben kein Ammoniumcarbaminat mehr existiert.

Wenn nun auch mit steigender Temperatur eine grössere Umsetzung in Harnstoff in der Reaktionsphase wahrscheinlich ist, so lassen sich doch die erhaltenen geringern Ausbeuten, wobei der gebildete Harnstoff auf das gesamte angewandte Carbaminat berechnet wird, damit in Einklang bringen.

Fig. 3.



Der Ort des Reaktionsverlaufes läßt sich übrigens auch in folgender Weise direkt nachweisen:

In ein ungleichschenkliges U-förmiges Glasröhrchen wird in den kürzern Schenkel Carbaminat eingefüllt, während der längere leer bleibt; nach dem Zuschmelzen wird das Röhrchen in umgekehrter, senkrechter Lage einige Stunden auf 135° erhitzt. Würde die Reaktion in der gas-

förmigen Phase, also hauptsächlich in dem ursprünglichen leeren größeren Schenkel vor sich gehen, so müßte sich dort infolge des größeren Reaktionsvolumens eine absolut größere Menge Harnstoff bilden als im kürzeren Schenkel.

Durch Absprengen der beiden Schenkel an der Biegungsstelle kann nach dem Versuch in jedem einzelnen das Verhältnis von gebildetem Harnstoff zur vorhandenen Gesamtsubstanz ermittelt werden.

Ich führe das Resultat eines solchen Versuches hier an; es spricht völlig gegen den Verlauf der Reaktion in der Gasphase.

Gesamtsubstanz nach dem Erhitzen

im längeren	im kürzeren Schenkel
0,2 gr.	0,978 gr.
davon war Harnstoff:	
0,008 gr.	0,170 gr.
4%	17.4%

Einfluß der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auf die Harnstoffbildung.

Harnstoff aus Carbaminat und der molekularen Menge Wasser.

Die Bedeutung eines Versuches der Bildung von Harnstoff aus einem der Zusammensetzung:

$$(NH_4)_2CO_3$$

entsprechendem Gemenge von Carbaminat und Wasser lag vor allem darin, daß dadurch entschieden werden konnte, ob die Reaktion nach der Gleichung

$$2\ NH_2\text{-}COONH_4 = H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + (NH_4)_2\ CO_3.$$

oder nach einem eigentlichen Gleichgewicht verlaufe. Denn die im ersten Fall verlangte Umsetzung von 50% Carbaminat in Harnstoff war von dem bisher maximal erreichten 40,6 nicht allzuweit entfernt und konnte unter

gewissen Bedingungen möglicherweise noch erzielt werden; wenn aber die obige Gleichung der richtige Ausdruck für den Verlauf der Reaktion ist, so kann eine Mischung von der Zusammensetzung des wasserfreien neutralen Ammoncarbonats überhaupt keinen Harnstoff mehr geben.

Das positive Resultat dieser Versuche aber — es hatten sich 12% des vorhandenen Carbaminats in Harnstoff umgesetzt — im Verein mit den Ergebnissen der entsprechenden Versuche zur Ermittlung der maximalen Harnstoffzerstörung durch Erhitzen von Harnstoff und Wasser (pag. 19) lassen den Vorgang der Harnstoffbildung zweifellos als reine Gleichgewichtsreaktion erscheinen.

Harnstoff aus neutralem Carbonat.

$$(NH_4)_2CO_3.H_2O = NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + 3\ H_2O.$$

Bei den bisherigen Versuchen der Harnstoffbildung aus Carbaminat oder Carbaminat und Wasser war immer von Anfang an schon Carbaminat vorhanden gewesen. Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob auch bei anfänglich vollständiger Abwesenheit dieses Zwischenkörpers Harnstoff gebildet würde.

Ein positives Ergebnis der Versuche in dieser Richtung mußte den Beweis liefern, daß das Carbaminat von allen Ammoniakkohlensäureverbindungen bei hoher Temperatur die beständigste und einzig stabile Verbindung ist, in die alle andern übergehen müssen, da die Bildung von Harnstoff doch zweifellos an eine intermediäre Bildung von Carbaminat gebunden ist.

Die Versuchsresultate fielen in vollkommen bestätigendem Sinne, aus; es hatten sich aus reinem, carbaminatfreiem Carbonat nach Einstellung des Gleichgewichts 3,58% der angewandten Substanz oder 6,8% der maximal möglichen Menge Harnstoff gebildet.

Harnstoff aus saurem Carbonat.

$$2\,NH_4\,.\,H\,.\,CO_3 = H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + 3\,H_2O + CO_2.$$

Das Bestreben der Bildung des Carbaminats bei hoher Temperatur tritt hier noch deutlicher hervor, offenbar bildet sich beim Erhitzen zunächst unter Kohlendioxydabspaltung neutrales Carbonat, das seinerseits in Carbaminat und zwei Molekel Wasser, resp. Harnstoff und drei Molekel Wasser übergeht.

$$2\,NH_4.H.CO_3 = \underbrace{NH_2.COO.NH_4 + 2\,H_2O}_{\text{flüssige Reaktionsphase}} + CO_2.$$

d. h. wir erhalten dieselbe Zusammensetzung der Reaktionsphase wie beim neutralen Carbonat.

(Der Aggregatszustand derselben ergibt sich aus dem Aussehen der Substanz nach dem Versuch.)

Die gefundene Harnstoffausbeute von 3,7% auf die flüssige Phase berechnet und verglichen mit der Ausbeute beim neutralen Carbonat (3,58%) stimmt mit den obigen Ueberlegungen auch vollkommen überein.

Der durch die vollständige Umsetzung des Bicarbonats in Carbaminat erzeugte hohe Kohlendioxyddruck ist auf die Harnstoffbildung ohne großen Einfluß; die kleine Differenz der Ausbeuten zu Gunsten des sauren Carbonats ist wohl eher dadurch zu erklären, daß beim ersten Versuch der die Existenz des Carbaminats bei 135° bedingende Dissociationsdruck ausschließlich auf Kosten der flüssigen Phase sich einstellt, während im zweiten Fall das abgespaltene Kohlendioxyd eine solche Dissociation zurückdrängt.

Harnstoff aus käuflichem Ammoncarbonat (Sesquicarbonat).

$$NH_2\,COO\,NH_4\,.\,2\,NH_4\,.\,H\,.\,CO_3 = 2\,(NH_2)_2\,CO + 4\,H_2O + CO_2$$

Das sogenannte käufliche Ammoncarbonat enthält bekanntlich neben Carbonat stets größere Mengen Carbaminat. Daß die Angaben über das Mengenverhältnis der

beiden Körper in der Literatur stark variieren, liegt wohl an den verschiedenen technischen Darstellungsmethoden des Sesquicarbonats.

Während das zu Anfang des vorigen Jahrhunderts dargestellte Produkt nach Divers[1]) die Zusammensetzung

$$NH_2COONH_4 \,.\, 2\, NH_4.H.CO_3$$

gehabt haben soll, betrachten es jüngere Autoren[2]) als Doppelsalz, von der Form

$$NH_2COONH_4 \,.\, NH_4.H.CO_3.$$

Eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung des verwendeten Salzes war zur Aufklärung der Harnstoffbildung in quantitativer Hinsicht vor allem wichtig. Das von mir benützte Ausgangsmaterial, unverwitterte, durchsichtige, harte Stücke von englischem Ammoncarbonat ergab bei der Analyse (nach Fenton) 1 Teil Carbaminat auf 2 Teile saures Carbonat oder bei den nahezu gleichen Molekulargewichten der beiden Körper (78 : 79) eine Zusammensetzung, die mit der von Divers festgestellten übereinstimmt.

Versuche mit diesem Material ergaben im Mittel eine Ausbeute von 9,8% Harnstoff berechnet auf die Ausgangssubstanz (vgl. Bourgeois 3,2—9,5).

Um dieses Ergebnis mit Resultaten aus ähnlichen Versuchen in quantitative Beziehung bringen zu können, hat man sich wieder die Bruttozusammensetzung der Reaktionsphase klar zu machen. Unter der Voraussetzung, daß alles Carbonat unter dem Einfluß der hohen Temperatur in Carbaminat übergeht, erhält man:

$$1\, NH_2COONH_4 + 2\, NH_4HCO_3 = \underbrace{2\, NH_2COONH_4 + 2\, H_2O}_{\text{Reaktionsphase}} + CO_2$$

d. h. eine Zusammensetzung gleich derjenigen von einer

[1]) Journal Chem. Soc. 8 (171, 359).
[2]) *Dibbits*, J. pr. Ch. [2] 10, 344.
[3]) Proc. Roy. Soc. 49, 386.

Molekel Carbaminat und einer Molekel Wasser (vgl. pag. 15) oder einer Molekel Harnstoff auf 2 Molekel Wasser (s. u. pag. 20). Die Uebereinstimmung der Umsetzungszahlen, besonders mit den letzteren Versuchen (Mittel 9,6) ist eine weitere Bestätigung für die Auffassung des Reaktionsverlaufes.

Für die Bedeutung des während des Versuches abgespaltenem Kohlendioxyds gilt hier dasselbe, was beim sauren Carbonat schon erwähnt ist. Seine successive Entfernung nach dem Beispiel B o u r g e o i s' könnte nur eine Verminderung der Harnstoffausbeute zur Folge haben.

Ein direkter Nachweis der Annahme, daß das Ammoncarbonat beim Erhitzen in Ammoncarbaminat übergeht, läßt sich wegen der teilweisen Rückwärtsverwandlung beim Erkalten des Reaktionsproduktes nicht erbringen; immerhin zeigt eine von dem Reaktionsprodukt: Harnstoff-Wasser in molekularen Mengen — ausgeführte Analyse noch ein starkes Ueberwiegen von Carbaminat, trotz einer größern Menge vorhandenen freien Wassers.

Carbaminat	54.0%
Carbonat	8.2%
Harnstoff	29.1%
Wasser	8.7%

Bestimmung des Gleichgewichts durch Erhitzen von Harnstoff mit Wasser.

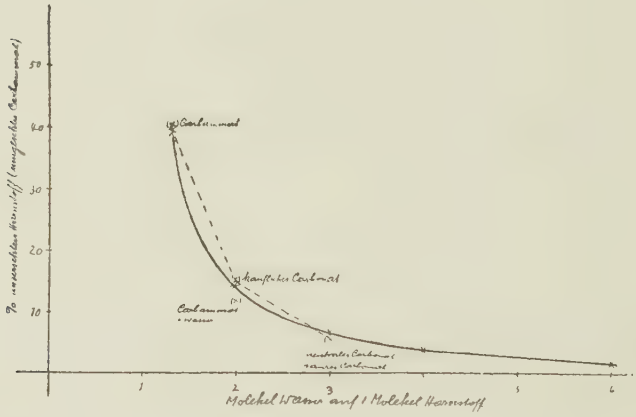
Die bei der verschiedenen Zusammensetzung der Reaktionsmasse erhaltenen Umsetzungszahlen mußten sich bei völliger Umkehrbarkeit der Reaktion auch von Harnstoff ausgehend durch Erhitzen mit entsprechenden Mengen Wasser ergeben.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche rechtfertigen auch vollständig eine solche Annahme und sind einerseits eine wertvolle Bestätigung der synthetisch gewonnenen Resultate; andererseits geben sie ein klares Bild über den quantitativen Verlauf der Reaktion bei der

verschiedensten Zusammensetzung der Reaktionsphase in Bezug auf Carbaminat und Wasser oder Harnstoff und Wasser.

Die Uebereinstimmung der durch Synthese und Zersetzung gewonnenen, einander entsprechenden Resultate zeigt folgende Zusammenstellung. Die angeführten Zahlen bedeuten bei der Synthese: entstandenen Harnstoff in Prozenten der möglichen Maximalausbeute, bei der Zersetzung entsprechend: unzersetzen Harnstoff in Prozenten der angewandten Menge Harnstoff (Durch 100 dividiert geben die Zahlen den in Harnstoff umgesetzten, resp. unzersetzten Bruchteil eines Mols an.)

Fig. 4.



Ausgangsmaterial:	gebildet	Ausgangsmaterial:	unzersetzt
Carbaminat	40,6	Harnstoff + 1 Mol Wasser	39,8
Carbaminat + 1 Mol Wasser	12,0	Harnstoff + 2 Mol Wasser	14,7 I
Engl. Carbonat	15,5	„	16,0 II
Neutrales Carbonat	6,8	Harnstoff + 3 Mol Wasser	7,9 I
Saures Carbonat	7,03	„	6,35 II

Ein Bild über den ganzen Verlauf der Harnstoffzersetzung beim Erhitzen mit 1—6 Molekeln Wasser gibt die obenste-

hende Darstellung, Fig. 4. Die Abscissenpunkte bedeuten die angewandten Wassermengen von Molekel zu Molekel, während die Ordinaten Prozente unzersetzten Harnstoff nach der Reaktion repräsentieren; die gestrichelte Kurve gibt die Werte für die entsprechenden synthetischen Versuche wieder.

So sehr diese Resultate als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes erscheinen, so stimmen sie doch mit den gesetzmässigen Zahlen nicht überein. Für die verschiedenen Konzentrationen der aktiven Massen von Carbamniat einerseits, Harnstoff und Wasser andererseits, erhält man für den Ausdruck:

$$\frac{\text{Konz. Harnstoff} \times \text{Konz. Wasser}}{\text{Konz. Carbaminat}}$$

nicht eine konstante Zahl, sondern beispielsweise für m (Molekel Wasser auf 1 Molekel Harnstoff) = 1 0.348
m = 2 0.287
m = 3 0.214
Mit andern Worten, die Zersetzung des Harnstoffs wächst mit der Menge des angewandten Wassers stärker als dem Massenwirkungsgesetz entsprechen würde.

Der Grund dieses Verhaltens muß wohl in der Inhomogenität des Gleichgewichts liegen, indem bei einigen Versuchen ein Teil des Carbaminats fest blieb und feste Körper ihrer Konzentration nach in die Formel des Massenwirkungsgesetzes nicht eingehen.

Im Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz steht auch die Tatsache, daß die Umsetzung sehr wesentlich von der Rohrfüllung abhängig ist, trotzdem immer die relativen Konzentrationen in der festflüssigen Phase, bezw. die Partialdrucke in der gasförmigen Phase gleich sind und unabhängig von der Gesamtmenge der Substanz.

Empirisch lassen sich die gefundenen Resultate in folgender Weise zum zahlenmässigen Ausdruck bringen:

Bezeichnet q die Anzahl der Harnstoffmolekel, m die Wassermolekel und n die Carbaminatmolekel vor der Reaktion und ist x die Zahl der umgesetzten Molekel Harnstoff (und natürlich auch Wasser und Carbaminat), so müßte, wenn das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit hätte, auch die Beziehung gelten:

$$\frac{(q-x)\ (m-x)}{n+x} = \text{konst.}$$

setzt man die Zerstörung des Harnstoffs nicht der angewandten Menge Wasser sondern einer Potenz derselben proportional, so erhält man den Ausdruck

$$\frac{(q-x)\ (m^a-x)}{n+x} = \text{konst.}$$

worin k und a aus den Versuchsresultaten bestimmt werden können.

Geht man wie in obigen Versuchen von dem Verhältnis 1 Mol Harnstoff zu 1 Mol Wasser aus, so vereinfacht sich die Formel für $q = 1$, $n = 0$, $m = 1$,

$$\frac{(1-x)^2}{x} = k = \frac{0{,}404^2}{0{,}596} = 0{,}274$$

0,596 ist der gefundene Mitelwert für x (m = 1) aus den Bildungs- und Zersetzungsversuchen, entsprechend 40.4% umgesetztem Carbaminat.

Der Exponent a läßt sich nun auch berechnen aus der Konstanten k und den empirisch gefundenen Werten von x für m > 1

$$\frac{(1-x)\ (m^a-x)}{x} = k \qquad a = \frac{\log\left(\frac{k \cdot x}{1-x} + x\right)}{\log m}$$

für m = 2 , x = 0,847 wird a = 1,24
für m = 3 , x = 0,930 wird a = 1,38 } Mittel 1,31

Für jede beliebige Zusammensetzung der Reaktionsphase in Bezug auf Harnstoff und Wasser findet man nun die Menge x zerstörten, beziehungsweise 1—x gebildeten Harnstoff nach der Formel:

$$\frac{(1 - x)\ (m^{1.31} - x)}{x} = 0{,}274$$

$$x = \frac{m^{1.31} + 1.274}{2} - \sqrt{\left(\frac{m^{1.31} + 1.274}{2}\right)^2 - m^{1.31}}$$

Die so berechneten Werte für x weichen von den gefundenen nicht stärker ab als einzelne zusammengehörige Bestimmungen unter sich

für m = 1	0,596	0,596	0,000
m = 2	0,856	0,847	—0,009
m = 3	0,923	0,930	+0,007
m = 4	0,950	0,960	+0,010
m = 6	0,976	0,980	+0,004
	x berechnet,	x gefunden,	Differenz

Ueber die Bildung von Cyanat als Zwischenprodukt bei der Harnstoffbildung und Zerstörung.

Weder bei der Harnstoffzersetzung mit Wasser noch bei seiner Bildung aus Carbaminat konnte nach kurzem Erhitzen auf 130—135° Cyanat nachgewiesen werden. Ein Versagen des Nachweises wegen der Anwesenheit von viel Carbaminat und Carbonat war nicht anzunehmen, da die Blomstrandsche[1]) Reaktion auch neben viel Kohlensäure Spuren von Cyanat deutlich anzeigt.

Wurde ein Zersetzung- und ein Bildungsversuch unter ganz gleichen Bedingungen einige Zeit auf nur 115° erhitzt, so zeigte der erstere deutliche Reaktion auf Cyanat, während sie beim letzteren negativ ausfiel, trotzdem sich Harnstoff gebildet hatte.

[1]) J. pr. Ch. [2] 3, 206.

Das Ammoniumcyanat scheint also, soweit auf einen solchen direkten Nachweisversuch abgestellt werden kann, nur bei der Zersetzung des Harnstoffs eine Zwischenstufe zu bilden, die allerdings bei höheren Temperaturen entweder sehr rasch oder gar nicht mehr durchlaufen wird.

Es stehen diese Resultate auch in Uebereinstimmung mit Untersuchungen von C. E. Fawsitt[1]) über die Zersetzung des Harnstoffs in reiner wässriger und mit verdünnten Säuren oder Alkalien versetzter Lösung; danach gibt Harnstoff nicht direkt Ammoncarbonat, sondern Ammoniumcyanat, mit dem es sich ins Gleichgewicht setzt. Die Reaktion der Spaltung des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat ist nach Fawsitt[2]) nicht in meßbarer Weise umkehrbar.

B. Experimentelles.

Darstellung des Ammoniumcarbaminats[3]).

Das bei diesen Untersuchungen verwendete Carbaminat wurde erhalten durch direktes Zusammenleiten von trockenem Kohlendioxyd und Ammoniakgas. Durch ein weites mit doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossenes Glasrohr wurde ein Messingrohr gesteckt und in die andere Bohrung je einT-förmiges Gaseinleitungsrohr angebracht, durch das am einen Ende Kohlendioxyd, am andern Ammoniak eingeleitet wurde. Das unter starker Wärmeentwicklung sich bildende Carbaminat setzte sich als dichte, harte Kruste an das durch laufendes Wasser gekühlte Metallrohr an. Die T-förmigen Einleitungsröhrchen dienten als Ventile sowie zur Verhinderung von Verstopfungen durch Carbaminat.

[1]) Z. f. phys. Ch. 41, 601.
[2]) J. Chem. Soc. Lond. 67, 746.
[3]) Vgl. auch *F. E. C. Scheffer*, Z. f. phys. Ch. 72, 451—467.

Nach dreistündigem Einleiten hatten sich in der Regel 70—90 gr. Carbaminat gebildet, das durch etwas Kupferoxydammoniak vom Messingrohr schwach blau gefärbt war. Die Analyse ergab einen Gehalt von 1.4% Kupferoxyd, was bei allen Gewichtsangaben in Abzug gebracht ist.

Das nach der üblichen von B a s a r o f f angegebenen Methode durch Einleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in Alkohol unter Kühlung, Absaugen des weißen Pulvers, Auswaschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure dargestellte Material erwies sich zu diesen Versuchen als völlig ungeeignet; die Ausbeuten an Harnstoff blieben weit hinter denen aus dem sublimierten Carbaminat zurück. (Tab. I u. II).

Da die Beimengung von Kupferoxyd sich als ohne Einfluß auf die Umsetzungen erwies (Tab. II), so konnte der Grund jenes Verhaltens nur in einer negativ katalytischen Wirkung des Alkohols gesucht werden, der aus dem B a s a r o f f schen Produkt nie völlig entfernt werden kann. (vgl. C. S t u t z[1]), der aus scheinbar alkoholfreiem Carbaminat durch elektrochemische Oxydation Acetamidinnitrat erhielt).

Es erklären sich damit wohl auch die dürftigen Harnstoffausbeuten von B o u r g e o i s aus Carbaminat, sowie die von B a s a r o f f angeführte Möglichkeit, Ammoniumcarbaminat aus Alkohol im Einschmelzrohr zu kristallisieren; auch er beobachtete, daß Carbaminat mit Alkohol erhitzt, keinen Harnstoff liefert, doch wußte er nicht, daß dazu schon Spuren von Alkohol hinreichen.

Tab. I.

Harnstoff aus B a s a r o f f'schem Carbaminat.

Temp.	Füllung	Versuchsdauer	Ausbeute in gr	In % umges. Carbaminat
130°	gr. 3/44 ccm	6 Stunden	0,202	8,73
130°	„ 2,19/41,4 „	18 „	0,16	9,50
130°	„ 3,93/52,7 „	48 „	0,34	11,34

[1]) Inaug. Diss., Basel 1911.

Tab. II.

Harnstoff aus dem sublimierten (a) und korrespondierende Versuche mit Kupferoxydhaltigem Basaroffschem Carbaminat (b).

	Temp.	Füllung	Versuchsdauer	Ausbeute in gr Harnstoff	In % umges. Carbaminat
a	130°	2,16/43,7	8 Stunden	0,235	14,15
	130°	3,19/49,0	18 „	0,653	27,06
	130°	3,29/43,6	48 „	0,688	27,2
b	130°	3,15/55,0	8 „	0,16	7,15
	130°	3,34/50,5	18 „	0,21	9,4
	130°	3,15/52,7	48 „	0,229	10,16

Die Apparatur.

Um zwei Hauptübelständen, die sich beim Arbeiten mit Glasröhren ergaben, nämlich dem häufigen Explodieren der Rohre sowie der Unmöglichkeit eines vollständigen Innehaltens der Volumenkonstanz, abzuhelfen, wurden später fast alle Versuche in einer kleinen Stahlbombe durchgeführt. Um diese vor dem starken Angreifen durch die vereinigte Wirkung von Ammoniak und Kohlendioxyd zu schützen, mußte sie auf der Innenseite mit einem gegen das Gasgemisch möglichst widerstandsfähigen Wandbeleg versehen werden.

Als geeignetes Material hiezu erwiesen sich nach Versuchen mit Blei, Zinn, Aluminium, Nickel und Email, hauptsächlich Email und Zinn. Ein bloßes Verzinnen der Bombe zeigte sich indessen nicht genügend dauerhaft; es wurde deshalb ein genau in die Bombe hineinpassendes Zinnrohr gegossen und die Oeffnung jeweils beim Verschließen durch ein Zinnplättchen gedichtet. Der Rauminhalt der Bombe war 37 ccm; bei Versuchen in Glasröhren wurde der Rauminhalt nach dem Oeffnen mit Wasser ausgemessen.

Ein weiteres Erfordernis zur exakten Durchführung der Dauerversuche war eine Heizvorrichtung mit der Möglichkeit einer ununterbrochenen und genauen Innehaltung bestimmter Temperaturen. Ich erreichte das Ziel durch folgende elektrische Widerstandsheizeinrichtung.

Ein mit Asbest umwickeltes, quadratisches Stück Zinkblech von ca. 20 cm Seitenlänge wurde mit 12 m 1 mm dickem, asbestumklöppeltem Nickeldraht bewickelt, die Wickelung nochmals mit einer dünnen Asbestschicht umhüllt und das ganze als Heizplatte auf den Boden eines ebenfalls mit Asbest umkleideten, eisernen Paraffinbades eingesenkt. Die angegebenen Maße waren berechnet für Wechselstrom von 55 Volt Spannung; durch Einschalten eines Drahtwiderstandes und eines Ampèremeters in den Stromkreis konnte bequem jede Temperatur zwischen den hier in Betracht fallenden Grenzen eingestellt und durch die Stromstärke kontrolliert werden. Zur feinen Einstellung diente der Asbestdeckel des Bades, mittelst dessen durch Regulierung des Strahlungsverlustes kleine, durch schwaches Varieren der Spannung hervorgerufene Temperaturdifferenzen, ausgeglichen werden konnten.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und die Bestimmung des gebildeten Harnstoffs.

Es geschah dies in der Weise, daß der in Wasser aufgenommene Bomben- oder Rohrinhalt in einer Schale auf schwach siedendem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft wurde; hiebei verflüchtigen sich alle nicht in Harnstoff umgewandelten salzartigen Verbindungen von Ammoniak und Kohlendioxyd, während anfänglich in Lösung befindliche Verunreinigungen von Eisenoxyd und Zinnsalzen ausfallen; durch Filtration in ein gewogenes Schälchen, wurde von diesen getrennt, durch völliges Eindampfen zur Trockene und Zurückwägen der Schale

die entstandene Menge Harnstoff annähernd bestimmt, auf eine ca. 2%ige Lösung gebracht und schließlich ein aliquoter Teil nach Liebig[1]) mit Merkurinitrat titriert.

Die Resultate der einzelnen Versuchsserien sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt:

Tab. III.

Einfluß der Temperatur auf die Harnstoffbildung.

Temp.	Füllung	Versuchsdauer	Ausbeute in gr. Harnstoff	In % umges. Carbaminat
115°	gr. 4/37 ccm	24 Stunden	0,02	0,65
120°	„ 4/37 „	24 „	0,16	5,20
120°	„ 4,75/41,8 „	48 „	0,32	8,75
130°	„ 4/37 „	24 „	0,867	28,18
130°	„ 4/37 „	48 „	0,925	30,06
135°	„ 4/37 „	24 „	0,925[2]	30,07
135°	„ 4,37 „	48 „	0,96	31,20
140°	„ 4/37 „	24 „	0,863	28,06
140°	„ 4/37 „	48 „	0,860	27,96
150°	„ 4/37 „	24 „	0,747	24,28

Tab. IV.

Einfluß der Füllung auf die Harnstoffbildung.

Temp.	Füllung	Versuchsdauer	Ausbeute in gr. Harnstoff	In % umges. Carbaminat
135°	gr. 1,2/37 cm	24 Stunden	Spur	—
„	„ 2/37 „	24 „	0,21	13,6
„	„ 3/37 „	24 „	0,646	28,0
„	„ 4/37 „	48 „	0,96	31,2
„	„ 8/37 „	48 „	2,26	36,6
„	„ 16/37 „	48 „	4,55	36,7
„	„ 16/37 „	72 „	4,92	40,0
„	„ 24/37 „	96 „	7,50	40,64

[1]) A. 85, 289.

Harnstoff aus Carbaminat und der molekularen Menge Wasser.

0.42 gr. Wasser + 1.82 gr. Carbaminat ergaben nach 30stündigem Erhitzen auf 135° 0.168 gr. Harnstoff oder 12.0% der maximal möglichen Ausbeute, d. h. auf Carbaminatumsetzung berechnet. Das Volumen des Reaktionsgefäßes betrug 11.5 ccm.

Harnstoff aus neutralem Carbonat.

Das zu diesem Versuche verwendete Ausgangsmaterial wurde dargestellt nach einer Angabe von D i v e r s[1]) (vgl. auch eine Notiz von C. S t u t z[2]). Die Ammoniakbestimmung des erhaltenen Produktes stimmte auf die Formel:

$(NH_4)_2CO_3.H_2O$

1.1305 gr. verbrauchten 19.05 ccm n-HCl = 29.5% NH_3
(theor. 29.8%)

24 gr. der frisch dargestellten Substanz ergaben nach 72-stündigem Erhitzen auf 135° in der 37ccm Bombe
0,86 gr. Harnstoff = 3,58% der angewandten Substanz
oder 6.80% der theoretisch möglichen Ausbeute.

Harnstoff aus saurem Carbonat.

Das saure Carbonat erhielt ich durch Einleiten eines Ueberschußes von Kohlendioxyd in eine Auflösung von käuflichem Carbonat in konzentriertem Ammoniak.

Die Ammoniakbestimmung des Körpers ergab:
1.0713 gr. verbrauchten 13.6 ccm n-HCl = 21.58% NH_3
1.0713 gr. verbrauchten 13.6 ccm n-HCl = 21.58% NH_3
(theor. 21.52%)

24 gr. des Salzes ergaben nach 72stündigem Erhitzen auf

[1]) J. chem. Soc. 8, 171, 359.
[2]) Inaug. Diss. Basel 1911, pag. 14.

135° 0.64 gr. Harnstoff = 2.66% der angewandten Subst.
= 7.03% der theoretisch möglichen Ausbeute. Beim Oeffnen der Bombe entwich viel Kohlendioxyd.

Harnstoff aus käuflichem Ammonkarbonat.

Die Bestimmung von Carbaminat neben Carbonat beruht auf folgenden von F e n t o n gefundenen Reaktionen:

$$2\,NH_2COONH_4 + 3\,NaOCl + 2\,NaOH = 2\,NH_2COONa + 3\,NaCl + 5\,H_2O + N_2$$
$$2\,NH_2COONa + 3\,NaOBr + 2\,NaOH = 2\,Na_2CO_3 + 3\,NaBr + 3\,H_2O + N_2$$
$$\text{bezw. } NH_2COONH_4 + 3\,NaOBr + 2\,NaOH = Na_2CO_3 + 3\,NaBr + 4\,H_2O + N_2$$

wonach alkalische Hypochloritlösung nur den Ammonstickstoff, Hypobromitlösung hingegen den gesamten Stickstoff eines Carbaminat-Carbonatgemisches in Freiheit setzt.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde in einem Wägegläschen mit schwerem Boden abgewogen; die Reaktionsflüssigkeit befand sich in einem kleinen Erlenmeyerkolben, der mit Thermometer und Gasentbindungsrohr versehen war. Nach dem Einbringen des Gläschens in das Reaktionsgefäß und Ablesen der Temperatur in demselben wurde durch Schütteln das Wägegläschen zum Umkippen gebracht und so die Reaktion in Gang gesetzt. Das von dem entstehenden Stickstoff verdrängte Volumen Luft wurde in einem Endiometer über Wasser aufgefangen und bestimmt. Das Reaktionsgefäß ist von Zeit zu Zeit zu schütteln; die Temperatur muß von Anfang an konstant bleiben.

Es wurden so gefunden

Gesamtstickstoff	23.80%	23.1%
Ammonstickstoff	17.70%	17.2%
Aminstickstoff	6.1 %	5.9%

Im Mittel : 6.0% entsprechend 33.43% Carbaminat.

[1]) Proc. Roy. Soc., 49, 386, 1886.

22 gr. dieses Materials 72 Stunden auf 135° erhitzt ergaben:

1. 2.2 gr. Harnstoff = 10% der angewandten Subst.
   = 16% der theoret. mögl. Ausbeute
2. 2.14 gr. Harnstoff = 9.7, resp. 15.5% Ausbeute.

Zersetzung von Harnstoff durch Erhitzen mit Wasser.

Diese Versuche wurden mit Ausnahme des ersten in Glasröhrchen ausgeführt. Die Differenz der ersten beiden Versuchsresultate ist auf die verschiedene Füllung zurückzuführen. Bei den übrigen Bestimmungen wurde die Füllung möglichst groß gewählt, sodaß kleine Volumdifferenzen keinen erheblichen Einfluß haben konnten.

Die Angabe der Resultate in Prozenten unzersetzten Harnstoffs, berechnet auf den angewandten, entspricht der Berechnung auf Prozente der maximal möglichen Bildung bei der Synthese.

Tab. V.

gr Wasser	gr Harnstoff	Vers. Bedingungen	Unzersetzt. Harnstoff in gr	Harnstoff in %
1 Mol H_2O : 1 Mol $(NH_2)_2CO$		48 Std. auf 135°		
3,7	12,33	erhitzt	4,9	39,82
2,3	7,67	„	2,89	37,79
2 Mol : 1 Mol				
2,28	3,8	„	0,561	14,70
3 Mol : 1 Mol				
2,12	2,355	„	0,186	7,9
1,82	2,02	„	0,128	6,35
4 Mol : 1 Mol				
2,424	2,02	„	0,081	4,01
6 Mol : 1 Mol				
1,8	1,0	„	0,02	2,0

Bestimmung des Carbaminatdruckes bei 130 und 133°.

Ein U-förmiges, ungleichschenkliges Glasmanometerrohr war an seinem kürzern Ende zum offenen Reaktionsgefäß erweitert und am längern Ende zugeschmolzen. In den kürzern Schenkel wurde soviel Quecksilber eingefüllt, daß auch ein Teil des Reaktionsgefäßes damit angefüllt wurde; der längere Schenkel blieb dabei fast ganz mit Luft erfüllt; sodann wurden Temperatur, Barometerstand, abgesperrtes Luftvolumen im langen Schenkel und Niveaudifferenz der Quecksilbersäulen bei senkrechter Lage des Manometers abgelesen und das Carbaminat in das erweiterte Ende eingeschmolzen. Das so beschickte Manometer wurde in einen Dampfheizmantel aus Glas mit Rückflußrohr eingehängt. Mit Fernrohr und Kathetometer konnten jederzeit sowohl die Reaktionsmasse beobachtet als die Quecksilberhöhen messend verfolgt werden. Zur Messung der Kompression des Luftvolumens im langen kapillaren Manometerrohr war eine lineare Millimeterteilung oder ein Maßstab angebracht.

1. Versuch.

Füllung des Reaktionsgefäßes 0.2 gr. / auf 4 ccm, Heizflüssigkeit: Xylol Sp 133°

abgesperrtes Luftvolumen v. (bei 18° unter 921 mm Hg.-Druck) = **57.4 ccm.**

921 = b + Quecksilberniveaudifferenz,

abgesperrtes Luftvolumen während des Erhitzens auf 133° = t_2

nach 15 Min.	$v_2 = 2.5$ cm
nach 30 Min.	$v_2 = 2.4$ „
nach 1 Stde.	$v_2 = 2.4$ „
nach 2 Stden.	$v_2 = 2.4$ „

$$p_2 = \frac{v_1\, p_1\, (1 + \alpha\, t_2)}{v_2\, (1 + \alpha\, t)} + 432 = \text{(gehob. Quecksilbersäule im längeren Schenkel)}$$

p_2 = **41.0 Atmosphären.**

2. Versuch.

Füllung 0.3gr. / 4ccm. Heizflüssigkeit: Xylol-Toluol-Mischung vom Siedep. **130° = t_2**

$v_1 = 45{,}2$ cm, $t_1 = 18°$, $p_1 = 791$ mm

v_2 nach 1 Stde. Erhitzen 1,82 cm
v_2 nach 4 Stden. Erhitzen 1,82 cm
} (Gehobene Quecksilbersäule 585 mm)

p_2 = 36.6 Atmosphären.

3. Versuch.

Füllung 0.5gr. / 4ccm. Heizflüssigkeit, wie bei Vers. II vom Sp. **130° = t_2**

$v_1 = 48{,}0$ cm, $t_1 = 18°$, $p_1 = 756$ mm

v_2 nach 1 Stde. Erhitzen 1,85 cm
v_2 nach 21 Stden. Erhitzen 1,85 cm
} (Gehobene Quecksilbersäule 410 mm)

p_2 = 36.9 Atmosphären.

II. Teil.

Ueber die Bildung von alkylierten Harnstoffen aus den entsprechenden Carbaminaten und über die Bildung von Semicarbazid.

A. Theoretisches.

Die Bildung von alkylierten Dithiocarbaminaten aus Schwefelkohlenstoff und primären sowie sekundären Aminen ist längst bekannt. Durch direktes Zusammenbringen der Komponenten entstehen äußerst glatt die ziemlich beständigen, wohl charakterisierten Vertreter dieser Körperklasse:

$$2\ C_2H_5\text{-}NH_2 + CS_2 = C_2H_5\text{-}NH\text{-}CSSH_3N\text{-}C_2H_5\ ^1)$$

$$2\ (C_2H_5)_2\ NH + CS_2 = (C_2H_5)_2\ N.CSSNH_2(C_2H_5)_2\ ^2)$$

Dagegen sind die Angaben über die Existenz von eigentlichen homologen Carbaminaten äußerst spärlich. Als einziger Vertreter dieser Reihe ist das benzyl-carbaminsaure Benzylamin beschrieben:

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}COOH_3N\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

das von Tiemann[1]) bei der trockenen Destillation von Phenylaminoessigsäure

$$C_6H_5\text{-}CH\text{-}(NH_2)\text{-}COOH$$

erhalten wurde.

---

[1]) *A. W. Hofmann*, B 1. 25.
[2]) *Grodzki*, B. 14, 2756.
[3]) B. 14, 19170.

Bei der starken Basicität der mono- und dialkylierten Amine schien eine allgemeine Darstellungsweise der homologen Carbaminate direkt aus Amin und Kohlendioxyd wohl möglich; Versuche in dieser Richtung anzustellen lag im Rahmen meiner Untersuchung wegen der schon angedeuteten Möglichkeit der Umwandlung der homologen Carbaminate in alkylierte Harnstoffe.

Auch diese Reaktion war bisher beschränkt auf die Dithiocarbaminate, wo sie, wenigstens bei den Derivaten der primären Amine, äußerst leicht beim bloßen Erwärmen im offenen Gefäß verläuft.

$$C_2H_5\text{-}NH_2\text{-}CSSH_2N\text{-}C_2H_5 = C_2H_5NH\text{-}CS\text{-}HN\text{-}C_2H_5 + H_2S\ ^{1})$$

$$C_6H_5NH\text{-}CSS\text{-}H_2N\text{-}C_6H_5 = C_6H_5NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + H_2S\ ^{2})$$

Es zeigte sich nun, daß bei den nicht geschwefelten Carbaminaten der primären Amine die Umsetzung in symmetrisch alkylierte Harnstoffe unter ganz ähnlichen Bedingungen verläuft wie aus dem Ammoniumcarbaminat, nämlich ebenfalls nach dem Gleichgewicht:

$$R.NH.COOH_2N.R \rightleftharpoons R.NH.CO.NH.R + H_2O$$

nur ist hier die Harnstoffbildung weit mehr begünstigt. Die für die Umsetzung geeignetsten Temperaturen liegen wesentlich höher als beim einfachen Carbaminat; dabei ist in erhöhtem Maße zu berücksichtigen, was bei der Diskussion des Temperaturmaximums dort schon angeführt wurde (pag. 12), daß auch hier zur Gewährleistung der Existenz von undissociiertem Carbaminat, das allein in Harnstoff sich umsetzt, ein starker Druck durch Dissociation eines Teils der angewandten Menge erzeugt wird.

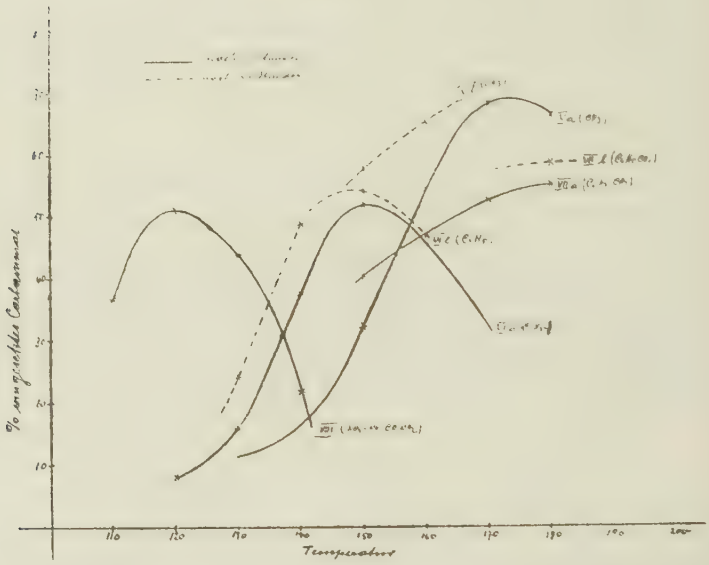
Bei gleicher Rohrfüllung wird natürlich der dampfförmige Anteil mit wachsendem Molekulargewicht des Carbaminats relativ größer, während der festflüßige Reaktionsanteil kleiner wird; es gibt sich dies in einer

[1]) *Hofmann*, B. 1, 25.
[2]) *Hofmann*, A. 70, 192.

scheinbar zurückgehenden Harnstoffausbeute bei höhern Aminen zu erkennen.

Die Resultate der Umsetzungsversuche mit Methyl-, Aethyl- und Benzylamincarbaminat sind durch die folgenden Kurven graphisch dargestellt:

Fig. 5.



Sehr hochmolekulare Carbaminate wie das Benzhydrylcarbaminat

$$(C_6H_5)_2CH\text{-}NH\text{-}COOH_2N\text{-}CH(C_6H_5)_2$$

geben beim Erhitzen keinen Harnstoff mehr, sondern erleiden andersartige Umwandlungen.

Die Umsetzungsversuche mit einem Carbaminat eines sekundären Amins ergaben sehr geringe, nur dem Geruch nach erkennbare Mengen von Tetraalkylharnstoff.

$$R_2N\text{-}COOH_2N\text{-}R_2 = R_2N\text{-}CO\text{-}NR_2 + H_2O$$

Im Anschluß an die Versuche mit Carbaminaten versuchte ich auch ähnliche Gleichgewichtsreaktionen bei den ganz analog konstituierten Hydrazin-Kohlensäureverbindungen, den carbazinsauren Salzen festzustellen.

1906 hatte Stollé[1]) das hydrazincarbonsaure Hydrazin dargestellt und gefunden, daß dasselbe beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° unter Wasserabspaltung teilweise in Carbazid übergeht:

$$H_2N\text{-}HN\text{-}COOH_2N\text{-}NH_2 = (H_2N\text{-}NH_2)CO + H_2O$$

Da das carbazinsaure Hydrazin bei 140° destilliert werden kann, praktisch also nicht dissociiert, so war die Verwendung eines geschlossenen Rohres nicht einzusehen, die Wasserabspaltung mußte auch im offenen Gefäß vor sich gehen und konnte dann quantitativ verlaufen.

Die angestellten Versuche bestätigten auch diese Auffassung; nach zwanzigstündigem Erhitzen von 3,5 gr. hydrazincarbonsaurem Hydrazin hatten sich 2.85 gr. Carbazid gebildet, also 97,7% der Theorie; bei dieser Reaktion handelt es sich also offenbar nicht um ein Gleichgewicht, sondern sie verläuft einseitig vollständig.

Das Phenylderivat der Carbazinsäure, das von E. Fischer[2]) dargestellte phenylcarbazinsaure Phenylhydrazin, widersteht einer Umwandlung in Diphenylcarbazid durch Erhitzen im Rohr, offenbar wegen der zu weitgehenden Dissociation, die einen vollständigen Zerfall in Phenylhydrazin und Kohlendioxyd veranlaßt; so gibt auch Anilin mit Kohlendioxyd unter Druck erhitzt keine Spur Diphenylharnstoff.

Dagegen gelang es, beim hydrazincarbonsauren Ammonium ein Gleichgewicht ähnlich wie beim carbaminsauren Ammonium festzustellen. Ausgehend vom hydrazincarbonsauren Hydrazin wurde das Ammonsalz der Hydrazincarbonsäure dargestellt und dessen Umlagerung zu Semicarbazid beim Erhitzen im Rohr bewirkt.

[1]) B. 37, 4523.
[2]) A. 190, 124.

$$NH_2\text{-}NH\text{-}COONH_4 \rightleftharpoons NH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O$$

Der Verlauf der Umlagerung wird durch Kurve VIII in Fig. 5, pag. 36 wiedergegeben.

Wollte man in diesem Falle die Theorie der Umlagerung über die Zwischenstufe eines Isocyanats aufrecht erhalten, so würde dies zu der Annahme eines Isocyansäureamids führen.

$$NH_2\text{-}NH\text{-}COONH_4 = H_2O + NH_2\text{-}N{=}C{=}O + NH_3$$

$$NH_2\text{-}N{=}C{=}O + NH_3 = NH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$$

Auch in diesem Falle ist also die Hypothese von der intramolekularen, als Gleichgewicht verlaufenden Wasserabspaltung vorzuziehen, weil das als Zwischenprodukt supponierte Isocyansäurederivat wenigstens bis jetzt nicht bekannt geworden ist.

B. Experimentelles.

Darstellung von Methylcarbaminsaurem Methylamin.

$$CH_3\text{-}NH\text{-}COONH_3\text{-}CH_3$$

In ein weites, durch einen Korkstopfen verschlossenes Reagensglas wurden einerseits ein kleiner Wasserkühler, andererseits zwei T-förmige Gaseinleitungsröhrchen eingesetzt und durch das eine trockenes Kohlendioxyd, durch das andere Methylamingas eingeleitet; letzteres wurde entwickelt durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung und passierte zunächst ein kleines Kölbchen mit conc. Kalilauge und hierauf ein Kalkröhrchen. Während

des Einleitens der Gase war das Reaktionsgefäß innen durch laufendes Wasser, außen durch Eis gekühlt.

Das entstehende methylcarbaminsaure Methylamin setzte sich als weiße, stark nach Methylamin riechende, kristalline Kruste an die gekühlten Wände des Reaktionsgefäßes fest. Vom einfachen Carbaminat unterscheidet es sich durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol und durch seine hygroscopischen Eigenschaften, es zerfliesst an feuchter Luft sehr rasch; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 105°.

Analyse.

0.5725 gr. Subst. ergaben 0.2361 gr. CO_2 (nach Bunsen), 0.1301 gr. Subst. verbrauchten 24.5 ccm 0.1-n-HCl.

	Berechnet für $(CH_3NH_2).CO_2$	Gefunden
CO_2	41.5%	41.22%
CH_3NH_2	58.5%	58.42%

Versuche zur Umlagerung in Dimethylharnstoff.

Diese wurden in der Weise ausgeführt, daß 2 gr. des Carbaminats in kleine Glasröhrchen von 6—8 ccm Inhalt eingeschmolzen und in der Stahlbombe im Wechselstromthermostat erhitzt wurden; für Temperaturen über 170° wurde ein elektrischer Widerstandsröhrenofen verwendet, der nach Angaben von R. Lorenz[1]) für die in Betracht fallenden Temperaturen konstruiert wurde.

Zur Aufarbeitung und Bestimmung der Harnstoffausbeuten wurde der Röhreninhalt mit etwas Alkohol in ein kleines gewogenes Schälchen gespült und auf dem Wasserbad solange erwärmt, bis der Rückstand beim schwachen Abkühlen zu einer trockenen, kristallinen, schwach gelblich gefärbten Masse erstarrte; dieselbe erwies sich in ihrem Verhalten vollständig identisch mit dem Dimethylharnstoff (Sm. 96°).

[1]) Zt. f. Elektrochem., 16, 185.

Tab. VI.

Temperatur	Versuchsdauer	gr Harnstoff	% umgesetztes Carbaminat
120°	20 Stunden	—	—
130°	20 „	0,18	10,8
140°	20 „	0,26	15,6
150°	20 „	0,52	31,2
150°	40 „	0,96	57,6
160°	20 „	0,90	54,0
160°	40 „	1,00	65,0
170°	20 „	1,14	68,4
180°	20 „	1,10	66,0

Darstellung von aethylcarbaminsaurem Aethylamin.

C_2H_5-NH-COOH$_3$-C_2H_5

Dieselbe erfolgte in der beim Methylcarbaminat angegebenen Weise durch Zusammenleiten von Aethylamingas und Kohlendioxyd. Das weiße, kristalline Sublimationsprodukt schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 118°; es ist weniger hygroscopisch als das methylcarbaminsaure Methylamin und löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser; die letztere Lösung reagiert bei allen Carbaminaten infolge weitgehender Hydrolyse wie eine solche von freiem Amin.

Analyse.

I. 1.2729 gr. Subst. ergaben 0.4179 gr. CO_2 (nach Bunsen)
II. 0.9065 gr. Subst. ergaben 0.2970 gr. CO_2
1.0442 gr. verbrauchten 15.52 ccm 0.1-n-HCl.

Berechnet für (C_2H_5-NH_2)$_2$.CO_2		Gefunden
CO_2	32.84%	I. 32.83%, II. 32.76%
$NH_2C_2H_5$	67.16%	66.90%

Versuche zur Umlagerung in Diaethylharnstoff.

Ueber die Ausführung derselben gilt dasselbe, was beim Methylcarbaminat angeführt wurde. Das Reaktions-

produkt wurde jeweils mit Wasser zur Trockene gedampft, wobei sich nicht umgesetztes Carbaminat vollständig verflüchtigte. Der Rückstand war reiner Diaethylharnstoff vom Schmelzpunkt 106°.

Das Gleichgewicht stellt sich auch hier auf dem umgekehrten Weg, durch Erhitzen von Harnstoff mit der molekularen Menge Wasser, in ganz gleicher Weise wie bei den synthetischen Versuchen ein.

Tab. VII.

Temperatur	Versuchsdauer	gr Diaethylharnstoff	% umgesetztes Carbaminat
120°	20 Stunden	0,14	8,09
130°	20 „	0,28	16,17
130°	40 „	0,42	24,26
140°	40 „	0,84	48,54
150°	20 „	0,90	51,98
150°	40 „	1,02	58,91
160°	20 „	0,79	45,63
160°	40 „	0,81	46,78
170°	20 „	0,56	32,35

Zersetzungsversuch.

0,32 gr. H_2O + 2,06 gr. Diaethylharnstoff, d. i. je 1 Molekül, 40 Stden auf 150° erhitzt, ergaben 1,24 gr. unzersetzten Harnstoff, entsprechend 60,18% umgesetztem Carbaminat.

Darstellung von benzylcarbaminsaurem Benzylamin.

C_6H_5-CH_2-NH-$COONH_3$-CH_2-C_6H_5

Man erhält den Körper leicht durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in eine mit Kalistückchen gut getrocknete, ätherische Lösung von Benzylamin erst in gallertiger, aber nach einiger Zeit krystallinisch werdender Form.

Das Benzylamin stellte ich dar nach einer von Seelig[1]) angegebenen Vorschrift aus Benzylchlorid und Ammoniak unter Zusatz einer größeren Menge Phenol, das durch Bindung des entstandenen primären Amins eine weiter gehende Substitution zu sekundären und tertiären Produkten verhindern soll. Die Ausbeuten an primärem Amin lassen jedoch auch so zu wünschen übrig.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Carbaminats liegt bei 100° (Tiemann, Friedländer[2]) 99°); erst bei dieser Temperatur beginnt eine merkliche Dissociation.

Versuche zur Umlagerung in Dibenzylharnstoff.

Die Ausführung der Versuche geschah wie beim Methylcarbaminat. Das Reaktionsprodukt wurde mit heissem Wasser ausgezogen bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion; der Rückstand war fast reiner Dibenzylharnstoff, der nach einmaligem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 167° zeigte.

Der wässrige Auszug wurde angesäuert und eingedampft und so das nicht umgesetzte Amin zurückgewonnen.

Tab. VIII.

Temperatur	Versuchsdauer	Ausbeute in gr	in % umgesetztes Carbaminat
150°	20 Stunden	0,74	39,8%
160°	20 „	0,88	47,3%
170°	20 „	0,98	52,7%
180°	20 „	1,04	55,9%
180°	40 „	1,08	58,0%

[1]) B. 23, 2971.
[2]) B. 14, 1970.

Darstellung von Benzhydrylcarbaminat.

Das Benzhydrylamin erhält man nach Goldschmidt[1]) durch Reduktion von Benzophenonoxim in essigsaurer Lösung mittelst Natriumamalgam; leitet man in die mit Kalistückchen gut getrocknete aetherische Lösung des Amins trockenes Kohlendioxyd ein, so beginnt sich nach einiger Zeit als voluminöser, weißer Niederschlag das Carbaminat auszuscheiden, das auch nach längerem Stehen nicht kristallinisch wird. Das Filtrat gibt nach dem Einengen eine neue Fällung, da der Körper in Aether ziemlich leicht löslich ist.

Das so erhaltene benzhydrylcarbaminsaure Benzhydrylamin schmilzt bei etwa 165° unter Zersetzung. In Wasser löst es sich nur schwer und schmilzt darin beim Erwärmen, indem es offenbar in das Carbonat (Sm. 91°, Goldschmidt) übergeht; bei längerem Erhitzen entweicht Kohlendioxyd. In heißem Alkohol ist es leicht und ohne Zersetzung löslich.

Die wässrige Lösung läßt sich mit Methylorange titrieren wie die freie Aminlösung.

Analyse.

I. 0.1960 gr. Subst. verbrauchten 9.6 ccm 0.1-n.HCl.
II. 0.2001 gr. Subst. verbrauchten 9.84 ccm 0.1-n.HCl.
0.4826 gr. Substanz ergaben 0.0530 gr. CO_2 (Bunsen).

Berechnet für $[(C_6H_5)_2CH\text{-}NH_2]_2.CO_2$		Gefunden
CO_2	10.7%	10.98%
$(C_6H_5)_2CH.NH_2$	89.3%	I. 89.1, II. 89.9 %

Versuche zur Umlagerung in Dibenzhydrylharnstoff.

1—2 gr. des wegen seiner voluminösen Beschaffenheit zu Pastillen gepreßten Ausgangsmaterials wurden 20 Stunden auf 180—200° erhitzt.

[1]) B. 19, 3233.

Beim Oeffnen der Röhrchen zeigte sich ein starker Innendruck; das Reaktionsprodukt war gelbbraun gefärbt und roch deutlich nach Ammoniak.

Durch Behandeln mit wenig Aether ließen sich die Reaktionsprodukte leicht von unverändertem Ausgangsmaterial trennen. Der Rückstand des aetherischen Auszugs, in heißem Alkohol gelöst, gab auf Zusatz von wenig Wasser eine kristallinische Fällung; der erhaltene Körper schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol konstant bei 144°.

Die Ausbeuten betrugen bei möglichst starker Füllung der Röhrchen im Maximum 20—25% des Ausgangsmaterials; aus dem unveränderten Carbaminat sowie aus den wässrig-alkoholischen Mutterlaugen ließ sich wie beim Benzylcarbaminat das nicht umgesetzte Amin zurückgewinnen.

Die Analyse des bei diesen Versuchen erhaltenen Körpers ergab Zahlen, die für ihn die Zusammensetzung:

$$N\begin{cases}CH(C_6H_5)_2\\CH(C_6H_5)_2\\CH(C_6H_5)_2\end{cases} = \text{Tribenzhydrylamin}$$

sehr wahrscheinlich machen.

Der Körper kristallisiert aus Alkohol in feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln; er läßt sich nicht verseifen, ist unlöslich in Säuren und Alkalien, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform; er bildet ein in Benzol unlösliches Pikrat.

Analyse.

0.1483 gr. Substanz ergaben 0.4935 gr. CO_2 und 0.0915 gr. H_2O

0.6010 gr. Substanz ergaben 15.4 ccm N bei 23°, 743 mm

	berechnet für $C_{39}H_{33}N$ (Tribenzhydrylamin)	$C_{27}H_{24}N_2O$ (Harnstoff)	gefunden:
C	90.87%	82.65%	90.98%
H	6.41%	6.12%	6.40%
N	2.72%	7.14%	2.86%
O	—	4.08%	—

Versuche zur Darstellung von Diaethylcarbaminat.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in Diaethylamin unter gleichzeitiger Kühlung erhielt ich nach einiger Zeit eine halbfeste Masse, die ein weiteres Einleiten des Gases unmöglich machte. Ich versuchte deshalb das überschüssige Diaethylamin durch Ausschütteln mit Aether vom event. gebildeten Carbaminat zu trennen; dabei blieb aber nur eine geringe Menge eines weißen, kristallinen Körpers ungelöst. Dieselbe Substanz erhielt ich auch durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in eine nicht getrocknete, aetherische Diaethylaminlösung.

Gut verschlossen halten sich die Kristalle vollständig trocken, an der Luft verlieren sie Kohlendioxyd und gehen in eine feuchte Masse über. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt der Körper bei 70° unter plötzlicher Zersetzung.

Die Analyse ergab Resultate, die auf das saure Diaethylamincarbonat:

$$(C_2H_5)_2NH_2\text{-}O \diagdown \atop H\text{-}O \diagup CO$$

schließen lassen:

0.4043 gr. ergaben 0.1292 gr. CO_2 (nach Bunsen),
0.1852 gr. verbrauchten 13.75 ccm 0.1-n-HCl.

Berechnet für $(C_2H_5)_2NH.H_2O.CO_2$		Gefunden
CO_2	32.59%	31.96%
$NH(C_2H_5)_2$	54.08%	54.20%

Ein Versuch, durch Erhitzen dieses Körpers im Rohr auf 150° Tetraaethylharnstoff zu erhalten, hatte keinen Erfolg.

Diaethylcarbaminsaures Diaethylamin.

$(C_2H_5)_2$-N-COONH_2-$(C_2H_5)_2$

Um dem oben erwähnten Uebelstand beim direkten Einleiten von Kohlendioxyd in Diaethylamin abzuhelfen, destillierte ich das Diaethylamin langsam im Kohlendioxydstrom in ein innen und außen gekühltes Gefäß.

Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu einer weißen, trockenen, kristallinen Masse, die nach längerem Stehen sich schwach bräunlich färbt. Bei Zimmertemperatur beginnt sie zu schmelzen, wird aber beim Abkühlen — auch im offenen Gefäß — wieder fest.

Analyse.

0.8108 gr. Subst. ergaben 0.1923 gr. CO_2 (nach Bunsen),
0.2968 gr. Subst. verbrauchten 31.05 ccm 0.1-n-HCl.

Berechnet für $[NH(C_2H_5)_2]_2.CO_2$		Gefunden
CO_2	23.16%	23.72%
$NH(C_2H_5)_2$	76.84%	76.40%

Versuche zur Umlagerung des diaethylcarbaminsauren Diaethylamins in Tetraaethylharnstoff.

Bei Temperaturen zwischen 130—250° ergaben diese Versuche stets nur sehr geringe Mengen Harnstoff, die sich nur qualitativ durch den an Pfefferminz erinnernden Geruch sowie durch eine schwache Trübung der sauren Lösung des Reaktionsproduktes beim Zusatz von Alkali nachweisen ließen.

Darstellung von carbazinsaurem Ammonium.

NH_2-NH-COO.NH_4

Suspendiert man die nach Stollé[1]) hergestellte, sirupöse Flüssigkeit von hydrazincarbonsaurem Hydrazin

[1]) B. 37, 4522.

in Alkohol und sättigt mit Ammoniak, so erstarren nach wiederholtem tüchtigen Durchschütteln die suspendierten Tröpfchen zu farblosen Kristallnadeln.

Denselben Körper erhält man auch beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak über trockene Hydrazincarbonsäure[1]), die man dazu vorteilhaft in ein längeres Glasrohr einfüllt; es entsteht zuerst unter Erwärmung eine halbfeste, klebrige Masse, die aber nach länger fortgesetztem Durchleiten von Ammoniak und nach öfterem Durchmischen und Zerkleinern in klingelnd trockenes Ammonsalz übergeht.

Gut verschlossen hält sich das carbazinsaure Ammonium unverändert; aber an der Luft verliert es schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell Ammoniak und zerfließt, und beim Erwärmen auf 50—60° geht alles Ammoniak weg.

Versuche zur Umsetzung in Semicarbazid.

Da die große Zersetzlichkeit des Salzes das Abwägen einer ganz bestimmten Menge sehr erschwerte, wurde das Ausgangsmaterial jeweils erst nach dem Einfüllen in die gewogenen Röhrchen verschlossen gewogen; es ergab sich so eine kleine Inkonstanz der Füllung.

Das nach dem Erhitzen erhaltene Reaktionsprodukt spülte ich mit möglichst wenig Wasser in ein Schälchen, erwärmte auf dem Wasserbad bis der Ammoniakgeruch vom unveränderten Ausgangsmaterial verschwunden war, zersetzte dann durch Ansäuren mit Salzsäure die vorhandene Hydrazincarbonsäure, neutralisierte mit Baryumcarbonat und ließ auf dem Wasserbad langsam eindampfen.

Der Rückstand wurde mit 95%igem Alkohol in der Wärme ausgezogen und der eingeengte Auszug in einem gewogenen Schälchen noch solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis beim Abkühlenlassen der Inhalt zu einer trockenen, kristallinen Masse erstarrte.

Die Gewichtsdifferenz ergab die entstandene Menge Semicarbazid, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den richtigen Sm. 95° zeigte.

Bei der umständlichen Trennung des Semicarbazids vom unveränderten Ausgangsmaterial machen die angeführten Ausbeutezahlen nicht den Anspruch auf absolute Richtigkeit; sie sind aber unter sich ohne weiteres vergleichbar.

Die Bildung von Hydrazidicarbonamid aus Semicarbazid war bei den synthetischen Versuchen selbst bei einer Temperatur von 140° nicht zu beobachten; sie zeigte sich jedoch bei den umgekehrten Versuchen zur Bestimmung des Gleichgewichts durch Erhitzen von Semicarbazid und Wasser, wahrscheinlich weil dabei das Semicarbazid nicht von Anfang an unter Druck steht.

Tab. IX.

Temp.	Füllung	Versuchsdauer	Ausbeute in gr Semicarbazid	in % umg. Ammonsalz
110°	gr 2,1 /6-8 ccm	20 Stden	0,62	36,6%
120°	„ 2,25/ „	20 „	0,93	51,2%
120°	„ 2,05/ „	40 „	0,85	51,4%
130°	„ 1,8 / „	20 „	0,63	43,4%
145°	„ 2,0 / „	20 „	0,35	21,7%

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Bildung des Harnstoff aus Ammoncarbaminat nach B a s a r o f f läßt sich am besten auffassen als ein Gleichgewicht

$$4.\ NH_2\text{-}COONH_4 \rightleftharpoons NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O$$

wobei über mögliche Zwischenstufen nichts ausgesagt werden soll.

2. Die Umsetzung verläuft nur im nicht dissociierten Anteil des Ammoncarbaminats; was sich in Gas verwandelt, entzieht sich der Reaktion; diese Tatsache folgt aus der Abhängigkeit der Harnstoffausbeuten von der Fül-

lung des Rohrs, in welchem die Umwandlung vorgenommen wird.

3. Bei Anwendung höherer Temperaturen als 135° verschiebt sich das Gleichgewicht scheinbar zu Ungunsten der Harnstoffbildung, da durch die sehr rasch wachsende Dissociation die Masse des unvergasten Ammoncarbaminats verkleinert wird.

4. Die Bildung des Harnstoffs ist unabhängig vom Druck, solange als undissociiertes Carbaminat vorhanden ist und den konstanten Dissociationsdruck aufrecht erhält.

5. Bei Temperaturen um 130° ist von allen Ammoniakkohlensäureverbindungen das Carbaminat allein beständig; neutrales und saures Carbonat geben deshalb beim Erhitzen auf 135° ebenfalls Harnstoff; die Ausbeute richtet sich hiebei nur nach der Zusammensetzung der flüssigen Phase in Bezug auf das Verhältnis von Carbaminat und Wasser.

6. Die Zersetzung von Harnstoff durch Erhitzen mit Wasser wie die Harnstoffbildung bei verschiedener Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist abhängig von dem Verhältnis von Harnstoff und Wasser und führt zu genau denselben, von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtswerten.

Das Massenwirkungsgesetz ist in dem inhomogenen System nicht ohne weiteres anwendbar; doch lassen sich die Resultate empirisch durch folgende Formel darstellen:

$$x = \frac{m^{1.31} + 1.274}{2} - \sqrt{\left(\frac{m^{1.31} + 1.274}{2}\right)^2 - m^{1.31}}$$

wobei x den zerstörten Teil eines Mols Harnstoff für die angewandten m Mole Wasser auf 1 Mol Harnstoff bedeutet.

7. Bei der Harnstoffzerstörung mit Wasser läßt sich bei Temperaturen bis 115° die intermediäre Bildung von Ammoniumcyanat nachweisen, während dies bei der Harnstoffbildung aus Ammoniumcarbaminat nicht beob-

achtet werden kann; auch bei der Zersetzung des Harnstoffs versagt der Nachweis von Ammoncyanat, wenn beim Temperaturoptimum von 135° gearbeitet wird. Immerhin soll nicht behauptet werden, daß Isocyanat nicht doch bei allen Versuchen ein rasch durchlaufenes Zwischenstadium darstellt.

8. Spuren von Alkohol, wie solche stets in Carbaminat, das nach der üblichen Basaroffschen Methode dargestellt wird, vorhanden sind, verursachen, negativ katalytisch wirkend, eine bedeutende Verringerung der Harnstoffausbeuten aus Ammoncarbaminat.

9. Von homologen Carbaminaten wurden neu dargestellt:

Methylcarbaminsaures Methylamin,
Aethylcarbaminsaures Aethylamin,
Benzhydrylcarbaminsaures Benzhydrylamin,
Diaethylcarbaminsaures Diaethylamin.

10. Die Carbaminate der primären Amine lassen sich durch Erhitzen im Rohr in die entsprechenden disubstituierten Harnstoffe überführen; so wurden dargestellt:

Dimethyl-, Diaethyl- und Dibenzylharnstoff.

Benzhydrylcarbaminat gibt beim Erhitzen infolge ausweichender Reaktion Tribenzhydrylamin.

11. Diaethylcarbaminat gibt beim Erhitzen im Rohr keinen oder nur Spuren von Tetraaethylharnstoff.

12. Carbazinsaures Ammonium, das Analogon des carbaminsauren Ammoniums verwandelt sich in ganz ähnlicher Weise beim Erhitzen in Semicarbazid und Wasser, wobei jeweilen ein der Temperatur entsprechender Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 3

I. Teil.

Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoncarbaminat.

A. Theoretisches.

1. Der Reaktionsverlauf 5
2. Einfluß der Temperatur auf die Harnstoffbildung . . . 9
3. Einfluß des Drucks 10
4. Einfluß der Füllung und der Versuchsdauer 11
5. Einfluß der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials: Harnstoff aus Carbaminat und der molekularen Menge Wasser, aus neutralem Carbonat, aus saurem Carbonat und aus käuflichem Ammoncarbonat 15
6. Zersetzung des Harnstoffs mit molekularen Mengen Wassers 19
7. Über die Bildung von Isocyanat als Zwischenprodukt bei der Harnstoffbildung und Zersetzung 23

B. Experimentelles.

1. Die Ausgangssubstanz 24
2. Die Apparatur 26
3. Aufarbeitung des Harnstoffs und Versuchsresultate . . . 27

II. Teil.

Über die Bildung von alkylierten Harnstoffen aus den entsprechenden Carbaminaten und über die Bildung von Semicarbazid.

A. Theoretisches.

B. Experimentelles.

1. Darstellung von Methylcarbaminat und Umsetzung in Dimethylharnstoff 38
2. Darstellung von Aethylcarbaminat und Umsetzung in Diaethylharnstoff 40
3. Darstellung von Benzylcarbaminat und Umsetzung in Dibenzylharnstoff 41
4. Darstellung von Benzhydrylcarbaminat und Versuche zur Umsetzung in Dibenzhydrylharnstoff 43
5. Darstellung von Diaethylcarbaminat und Versuche zur Umsetzung in Tetraaethylharnstoff 45
6. Darstellung von carbazinsaurem Ammon und Umsetzung in Semicarbazid 46

VITA.

Ich, Bernhard Becker, von Ennenda (Glarus) wurde geboren am 28. August 1886, in Linthal, als Sohn des Bernhard Becker, Pfarrer in Linthal, und der Elise, geb. Signer. Nach Absolvierung der Primarschule in Linthal besuchte ich die Kantonsschule in Frauenfeld (Gymnasial-Abteilung), wo ich im Frühling 1906 die Maturitätsprüfung bestand.

Seit meiner im April 1906 erfolgten Immatrikulation widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich der Chemie, an der Universität Basel.

Im Juli 1908 bestand ich daselbst das Examen für Lehrer an Mittelschulen an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Fr. Fichter, A. Fischer, Aug. Hagenbach, Ed. Hagenbach-Bischoff †, H. Kinkelin, H. Kreis, R. Nietzki, H. Rupe, C. Schmid, G. Senn, H. Veillon, Fr. Zschokke, R. Flatt und Fr. Heman.

Seit dem W. S. 1909/10 bin ich im physiologisch-chemischen Laboratorium der Universität als Unterrichtsassistent angestellt. Meinem werten Vorgesetzten, Herrn Prof. Dr. G. von Bunge, sage ich für das mir bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter im chemischen Laboratorium, Abteilung I, der Universität ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine bewährten Ratschläge und für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.